

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-151560

(43)Date of publication of application : 23.05.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/62  
H01G 9/00  
H01G 9/058  
H01M 4/02  
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-247270

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 27.08.2002

(72)Inventor : SETO TETSUO

(30)Priority

Priority number : 2001265919 Priority date : 03.09.2001 Priority country : JP

(54) BINDER COMPOSITE FOR ELECTRODE, SLURRY FOR ELECTRODE, ELECTRODE, AND BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a binder composite for electrodes, of which the electrolyte permeability to the electrode, has been improved.

SOLUTION: It is constituted of compound polymer particles dispersed in water, which is constituted by forming heterogeneous structure with two or more polymers, from which chemical structure differ. Further, viscosity of fluid dispersed water, making solid-part concentration of the above compound polymer particles 8.5 weight % and making pH set to 7, is 300 mPa × s or more in 25° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-151560

(P2003-151560A)

(43) 公開日 平成15年5月23日 (2003.5.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	Z 5 H 0 2 9 C 5 H 0 5 0
H 0 1 G 9/00		H 0 1 G 9/00	
9/058		H 0 1 M 4/02	B
H 0 1 M 4/02		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-247270 (P2002-247270)

(22) 出願日 平成14年8月27日 (2002.8.27)

(31) 優先権主張番号 特願2001-265919 (P2001-265919)

(32) 優先日 平成13年9月3日 (2001.9.3)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 瀬戸 哲夫

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 100097180

弁理士 前田 均 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極用バインダー組成物、電極用スラリー、電極、および電池

(57) 【要約】

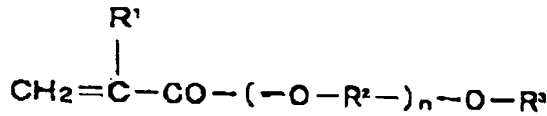
【課題】 電極への電解液浸透性が改善された電極用バインダー組成物を提供すること。

【解決手段】 化学構造が異なる2以上のポリマーが異相構造を形成して構成されている複合ポリマー粒子が水に分散されてなり、前記複合ポリマー粒子の固形分濃度を8.5重量%とし、pHを7としたときの水分散液の粘度が、25℃において300 mPa・s以上である電極用バインダー組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学構造が異なる2以上のポリマーが異相構造を形成して構成されている複合ポリマー粒子が水に分散されてなり、前記複合ポリマー粒子の固形分濃度を8.5重量%とし、pHを7としたときの水分散液の粘度が、25℃において300mPa・s以上である電極用バインダー組成物。

\*



(式中、R<sup>1</sup> は水素、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはハロゲンを表し、R<sup>2</sup> は炭素数2～30のアルキレン基を表し、R<sup>3</sup> は炭素数2～40の飽和または不飽和の炭化水素基を表し、nは1～100の整数を表す。)

【請求項4】 前記組成物を用いて作製されたキャストフィルム面に4μlの電解質溶液を滴下したとき、30秒後の電解質溶液の広がりが直径3.5mm以上である請求項1～3のいずれかに記載の電極用バインダー組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のバインダー組成物と、活物質とを有する電極用スラリー。

【請求項6】 活物質100重量部あたり0.001～1重量部の消泡剤をさらに含む請求項5に記載の電極用スラリー。

【請求項7】 請求項5または6に記載のスラリーを用いて製造された電極。

【請求項8】 請求項7に記載の電極を有する電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、たとえばリチウムイオン二次電池や電気化学キャパシタなどの電極の製造に好適に用いることができる電極用バインダー組成物、電極用スラリー、電極、および電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ノート型パソコン、携帯電話、PDAなどの携帯端末の普及が著しい。これら携帯端末の電源に用いられている二次電池には、リチウムイオン二次電池（以下、単に電池ということがある）が多用されている。携帯端末は、より快適な携帯性を求め、小型化、薄型化、軽量化、高性能化が急速に進んだ。その結果、携帯端末は様々な場で利用されるようになっていく。利用範囲の増大に伴って電池に対しても、携帯端末に対するのと同様に小型化、薄型化、軽量化、高性能化が要求されてきている。

【0003】このような電池は、たとえば、帯状に形成した正極板および帯状に形成した負極板をセパレータを介して巻回した渦巻状極板群と、有機溶媒に電解質を溶解した電解液とを電池缶内に収納することによって構成さ

\*【請求項2】 前記複合ポリマー粒子を構成する少なくとも一つのポリマーが、親水性ポリマーである請求項1に記載の電極用バインダー組成物。

【請求項3】 前記親水性ポリマーが、下記式(1)で表される繰返し単位を含む請求項2に記載の電極用バインダー組成物。

【化1】

れる。このため、電池の製造時には電解液をスムーズに極板群内部やその周辺に均一に浸透させることが生産性を高めるために重要となる。

【0004】しかしながら、これらの渦巻状極板群を有する電池に用いられる電解液は、一般的に高粘度である。一方、電池の高容量化に伴って電極板の巻回圧力も高まる傾向にあり、極板群内部への電解液のスムーズな浸透が困難になってきた。電解液の浸透がスムーズに行われなくなると電解液を浸透させるために長時間を要し生産性の低下を招く。さらに、極板群への電解液の浸透が不十分な場合、電解液による電極表面の濡れが不均一となり充放電時に極板表面において不均一な電池反応が生じ、金属リチウムの析出などの原因となる。

【0005】そこで、電解液注入後に電池を減圧環境下に置いたり、遠心力を利用し電解液の浸透を促進させる等の製造法が提案されているが、電解液の浸透性が十分ではなかった。

【0006】ところで、上記正極および負極は、通常、ゴム質重合体からなるバインダーと増粘剤を水に溶解、または分散させたバインダー組成物に、活物質、必要に応じて導電付与剤などを混合して得られる電極用スラリーを集電体に塗布して、水を乾燥することにより、混合層として結着させて形成される。

【0007】しかしながら、スチレンブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩(CMC-Na)の水分散体などの従来公知のバインダー組成物を用いて電極を作製すると、電極への電解液浸透性が不十分であり、電池の生産性低下の原因となっていた。

## 【0008】

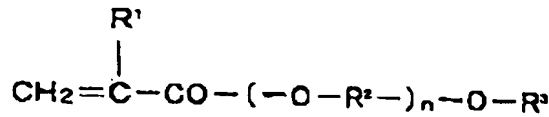
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電極への電解液浸透性が改善された電極用バインダー組成物、電極用スラリー、電極、および電池を提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、複合ポリマー粒子を特定の固形分濃度とした場合の水分散液の粘度が特定範囲に属するバインダー組成物を用いて電極を作製すると、電極への電解液浸透性が格段に向上し、電池の生産性を向上させるとともに、電池特性を改善する

ことができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】すなわち、本発明に係る電極用バインダー組成物は、化学構造が異なる2以上のポリマーが異相構造を形成して構成されている複合ポリマー粒子が水に分散されてなり、前記複合ポリマー粒子の固形分濃度を8.5重量%とし、pHを7としたときの水分散液の粘度が、25℃において300mPa・s以上であること\*



(式中、 $R^1$  は水素、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはハロゲンを表し、 $R^2$  は炭素数2～30のアルキレン基を表し、 $R^3$  は炭素数2～40の飽和または不飽和の炭化水素基を表し、 $n$ は1～100の整数を表す。)

上記式(1)において、特に $R^3$  の炭素数が12～20であることが好ましい。この場合、親水性ポリマーに適度の疎水性を付与することとなり、増粘効果の改善が顕著である。

【0014】好ましくは、該組成物を用いて作製されたキャストフィルム面に4μlの電解質溶液(エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート=1：2(容積比)、LiPF<sub>6</sub> が1モル/リットル溶解)を滴下したとき、30秒後の電解質溶液の広がり直径3.5mm以上である。

【0015】本発明に係る電極用スラリーは、上記いずれかのバインダー組成物と、活物質とを有する。

【0016】好ましくは、前記電極用スラリーが、活物質100重量部あたり0.001～1重量部の消泡剤をさらに含む。

【0017】本発明に係る電極は、上記スラリーを用いて製造してなる。

【0018】本発明に係る電池は、上記電極を有する。

【0019】

【発明の実施の態様】以下、本発明のバインダー組成物、そのスラリー、該スラリーから製造される電極、および該電極を有する電池を、順次説明する。

【0020】バインダー組成物

本発明に係るバインダー組成物は、化学構造が異なる2以上のポリマーが異相構造を形成して構成されている複合ポリマー粒子が水に分散されてなる分散体である。しかも本発明に係るバインダー組成物は、該複合ポリマー粒子の固形分濃度を8.5重量%とし、pHを7としたときの水分散液の粘度が、Brookfield型粘度計を用いて測定した場合に、25℃において300mPa・s以上、好ましくは500～50000mPa・s、より好ましくは1000～20000mPa・sである。

\*を特徴とする。

【0011】好ましくは、前記複合ポリマー粒子を構成する少なくとも一つのポリマーが、親水性ポリマーである。

【0012】好ましくは、前記親水性ポリマーが、下記式(1)で表される繰り返し単位を含む。

【0013】

【化2】

【0021】なお、水分散液中での複合ポリマー粒子は、その一部が水に溶解している場合もある。従って、本発明で言う「複合ポリマー粒子の固形分濃度」とは、バインダー組成物の水分散液に現存する複合ポリマー粒子の重量割合の他、複合ポリマー粒子の一部が水に溶解している場合には、その溶解しているポリマー分を含んだ値である。本発明のバインダー組成物の複合ポリマー粒子の固形分濃度は、通常20重量%以下、好ましくは1～15重量%の範囲で用いられる。

【0022】さらに、本発明に係るバインダー組成物は、このバインダー組成物を用いて作製されたキャストフィルム面に4μlの電解質溶液(エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート=1：2(容積比)、LiPF<sub>6</sub> が1モル/リットル溶解)を滴下したとき、30秒後の電解質溶液の広がり直径3.5mm以上、より好ましくは4mm以上、さらに好ましくは4.5mm以上である。電解質溶液の広がりが所定値以上である場合に、十分な電解液浸透性が得られる。

【0023】このような特定のバインダー組成物と活物質とを有するスラリーを用いて電極を製造すると、スラリーの集電体への塗布性が良好で、しかも従来公知のSBRラテックスとカルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩(CMC-Na)を組み合わせたバインダー組成物と比較して、電極への電解液浸透性が格段に向上し、電池の生産性を向上させるとともに、電池特性を改善することができる。

【0024】複合ポリマー粒子

本発明のバインダー組成物を構成する複合ポリマー粒子は、化学構造が異なる2以上のポリマー(これらのポリマーは通常、主として集電体と活物質および活物質同士の結着性に寄与するポリマーと、主として組成物の増粘性向上に寄与するポリマーとで構成される)が異相構造を形成して構成される単一粒子であり、単一のポリマー(いわゆるブロックポリマーを含む)から形成された均一相からなるものではない。

【0025】ここで、「異相構造」とは、粒子構造体が、2以上の互いに異なるポリマーからなる相から構成される構造を指す。その粒子断面は、一般に、複数の相

が一様に分布するのではなく、特異な分布形態を採る。このため、異相断面構造とも呼ばれることもある。異相構造をもつポリマー粒子の断面としては、たとえば、コアシェル構造、海島状（アイランド・イン・シー）構造、いーだこ状構造、並置型（サイド・バイ・サイド）構造、ラズベリー状構造、多粒子複合型構造、だるま状構造などが挙げられる（「接着」34巻1号第13～23頁記載、特に第17頁記載の図6参照）。中でも、コアシェル構造が好ましい。また、上記のような各種の異相構造の2以上のものがさらに組合されて一つの複合粒子を形成したものでもよい。異相構造を形成する各ポリマーは、単に緻密に集合して凝集状態にあるのではなく、化学結合によって相互に結ばれている。以上のような複合ポリマー粒子を用いると、活物質とバインダーとを均一に混合することが容易である。

【0026】複合ポリマー粒子を構成する2以上のポリマーの割合は、該ポリマーのうち、一つの主要なポリマー（A）と、他の一つの主要なポリマー（B）との重量比（A/B）が、通常10/1～1/10、好ましくは3/1～1/3、より好ましくは2/1～1/2であり、かつ、ポリマー（A）とポリマー（B）との合計量が、複合ポリマー粒子全体の好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは85重量%以上である。一方のポリマー量が多すぎると、他方の特性とのバランスが取れず、電池のサイクル特性が低下したり、電極作製時に割れ欠けが発生したりする場合がある。

【0027】ポリマー（A）としては、ゴム質重合体が好ましい。ゴム質重合体としては、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が10℃以下であることが好ましく、たとえば、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、ブタジエンゴム（BR）、メタクリル酸メチル-ブタジエンゴム（MBR）、アクリルゴムなどが挙げられ、1種または2種以上用いることができる。特にラテックス状態で使用することが好ましい。

10

20

30

\*

\*【0028】中でも、負極活物質とともに集電体への結着性を向上させ、しかも電池特性を向上させようとの観点からは、SBRが好ましく、特にスチレンモノマーから誘導される繰り返し単位の含有率が20～80重量%、好ましくは30～70重量%であるSBRが好ましい。スチレンモノマーから誘導される繰り返し単位は、少なすぎると電池容量が低下するおそれがあり、多すぎるとT<sub>g</sub>が高くなって結着性が低下するおそれがある。

【0029】また、正極活物質とともに集電体への結着性を向上させようとの観点からは、アクリルゴムが好ましい。

【0030】ゴム質重合体は、複合ポリマー粒子の粒子径および粒子形状に悪影響を与えないためには、乳化重合により製造されたものを用いることが好ましい。

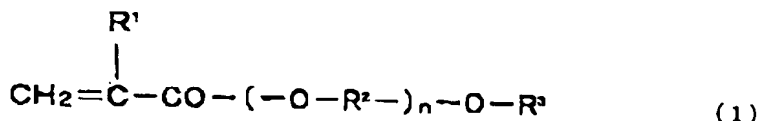
【0031】別のポリマー（B）としては、親水性ポリマーが好ましい。このような親水性ポリマーを与えるモノマー成分としては、たとえば、水酸基、エステル基、カルボキシル基、エーテル基、リン酸エステル基およびスルホン酸基から選ばれる少なくともいずれかを含むことが好ましい。特に、キャストフィルムを作製したときに、その表面が電解液に対して濡れやすいポリマーを与えるモノマーを選択して用いることが好ましい。

【0032】このようなモノマーとしては、（メタ）アクリル酸ポリオキシアルキレンエーテル化合物、エチレン性不飽和カルボン酸、および必要に応じて使用される、これらと共重合可能なモノマーが挙げられる。これらのモノマーを共重合させて得られる共重合体は、増粘性、結着性に優れており好適な態様である。なお、本発明でいう「（メタ）アクリル」とは、アクリルまたはメタクリルの意である。

【0033】（メタ）アクリル酸ポリオキシアルキレンエーテル化合物としては、下記式（1）で表されるモノマーであることが好ましい。

【0034】

【化3】



ここで、式（1）中、R<sup>1</sup> は水素、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはハロゲンを表す。R<sup>2</sup> は炭素数2～30、好ましくは2～10、より好ましくは2～4のアルキレン基を表す。nは1～100、好ましくは4～50、より好ましくは8～25の整数を表す。

【0035】R<sup>3</sup> は炭素数2～40、好ましくは5～30、より好ましくは12～20の飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を表す。特に、R<sup>3</sup> の炭素数が12～20のときに増粘効果の改善が著しい。

【0036】なお、R<sup>2</sup> の炭素数、nおよびR<sup>3</sup> の炭素数が大きすぎると、後述のスラリーが高粘度になりすぎて塗布しにくくなる傾向がある。

【0037】このような（メタ）アクリル酸ポリオキシアルキレンエーテル化合物としては、たとえば、アクリル酸ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、アクリル酸ポリオキシエチレンラウリルエーテル、アクリル酸ポリオキシプロピレンラウリルエーテル、アクリル酸ポリオキシプロピレンテトラデシルエーテル、メタクリル酸ポリオキシエチレンジシルエーテル、メタクリル酸

50

ポリオキシエチレンシクロヘキシルエチルエーテル、メ  
タクリル酸ポリオキシプロピレンステアリルエーテル、  
メタクリル酸ポリオキシプロピレン-2、4-ビス(α  
-メチルベンジル)フェニルエーテルなどが挙げられ、  
1種または2種以上用いることができる。特に、アクリ  
ル酸ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、アク  
リル酸ポリオキシエチレンラウリルエーテルが好まし  
い。

【0038】エチレン性不飽和カルボン酸としては、た  
とえば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソ  
クロトン酸などの不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、  
フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、  
イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸；不飽和ジカルボ  
ン酸の酸無水物およびモノアルキルエステルなどが挙げ  
られ、1種または2種以上用いることができる。特に不  
飽和モノカルボン酸が好ましい。

【0039】(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレン  
エーテル化合物、およびエチレン性不飽和カルボン酸と  
共重合可能なモノマーとしては、たとえば、エチレン性  
不飽和カルボン酸エステル；スチレンなどの芳香族ビニ  
ル化合物；アクリロニトリルなどのエチレン性不飽和ニ  
トリル化合物；グリシジル基含有単量体などが挙げら  
れ、1種または2種以上用いることができる。特にエチ  
レン性不飽和カルボン酸エステルが好ましい。

【0040】エチレン性不飽和カルボン酸エステルとし  
ては、たとえば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)  
アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メ  
タ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-  
ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アク  
リル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、  
(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸  
2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロ  
ピル、(メタ)アクリル酸ラウリルなどの(メタ)ア  
クリル酸エステル；クロトン酸メチル、クロトン酸エチ  
ル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン  
酸イソブチル、クロトン酸n-アミル、クロトン酸イソ  
アミル、クロトン酸n-ヘキシル、クロトン酸2-エ  
チルヘキシル、クロトン酸ヒドロキシプロピルなどのク  
ロトン酸エステル；メタクリル酸ジメチルアミノエチ  
ル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのアミノ基  
含有メタクリル酸エステル；メトキシポリエチレングリ  
コールモノメタクリレートなどのアルコキシ基含有メタ  
クリル酸エステル；などが挙げられ、1種または2種以  
上用いることができる。特に(メタ)アクリル酸エステ  
ルのアルキル基部分の炭素数は、好ましくは1~8、よ  
り好ましくは1~4である。

【0041】また、これらのアルキル基に、リン酸基、  
スルホン酸基またはホウ酸基などを有する(メタ)アク  
リル酸エステルも、エチレン性不飽和カルボン酸エステ  
ルとして例示される。なお、これら以外のモノマーとし

て、エチレン、プロピレン等のビニル系モノマーも例示  
される。

【0042】このような各種モノマーを共重合させて得  
られるポリマー(B)に占める(メタ)アクリル酸ポリ  
オキシアルキレンエーテル化合物から誘導される繰返し  
単位の含有量は、好ましくは0.1~80重量%、よ  
り好ましくは1~50重量%、さらに好ましくは3~4  
0重量%である。(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキ  
レンエーテル化合物から誘導される繰返し単位の含有  
量が少なすぎると、水分散液の増粘性が不足する傾向に  
ある。一方、上記単量体から誘導される繰返し単位の  
含有量が多すぎると、高粘度になりすぎて塗布性が悪く  
なる傾向がある。

【0043】また、ポリマー(B)に占めるエチレン性  
不飽和カルボン酸から誘導される繰返し単位の含有量  
は、好ましくは20~99.9重量%、より好ましくは  
30~90重量%、さらに好ましくは40~80重量%  
である。エチレン性不飽和カルボン酸から誘導される繰  
返し単位の含有量が少なすぎても、多すぎても、水分  
散液の増粘性が不足する傾向にある。

【0044】さらに、ポリマー(B)に占めるエチレン  
性不飽和カルボン酸エステルから誘導される繰返し単  
位の含有量は、好ましくは0~80重量%、より好まし  
くは40~70重量%である。この含有量が大きすぎると  
十分な水分散粘度が得られない傾向がある。

【0045】本発明で用いる複合ポリマー粒子の形状  
は、球形であっても異形であってもよく、特に制限はな  
いが、その粒子径は、通常0.005~100μm、好  
ましくは0.01~10μm、より好ましくは0.02  
~5μm、さらに好ましくは0.05~2μmである。  
粒子径が大きすぎると、必要なバインダーの量が多くな  
りすぎ、電極の内部抵抗が増加するおそれがある。逆  
に、粒子径が小さすぎると、電極活物質と接触しにく  
くなり、電極活物質の表面を被覆して電池反応を阻害す  
るおそれがある。なお、ここでいう粒子径は、コールター  
カウンターを用いて測定した積分粒径分布における50  
%積分値である。

【0046】本発明で用いる複合ポリマー粒子は、通常  
の重合法、たとえば、乳化重合法や懸濁重合法、分散重  
合法によって得ることができる。たとえば、ポリマー  
(A)を常法により重合し、引き続き、別のポリマー  
(B)となるモノマー成分を添加し、常法により重合さ  
せる方法(二段重合法)や、通常の方法で別々に製造さ  
れたラテックス状の2種類以上のポリマー粒子を室温~  
300℃、好ましくは50~200℃で、2~100時  
間、好ましくは4~50時間、攪拌混合して複合ポリマ  
ー粒子を得る方法；などが挙げられる。特に二段重合法  
により製造することが好ましい。

【0047】これらの重合法を行うに際しては、乳化  
剤、分散剤、分子量調整剤、重合開始剤などの重合副資

材を適宜使用することができる。

【0048】乳化剤としては、分子中に1個以上の重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する重合性乳化剤が好ましい。このような重合性乳化剤としては、たとえば、ポリオキシエチレンノニルプロペニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム、プロペニル-2-エチルヘキシルベンゼンスルホコハク酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレン燐酸エステルナトリウムなどのアニオン性重合性乳化剤；ポリオキシエチレンノニルプロペニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアリルグリシジルノニルフェニルエーテルなどのノニオン性重合性乳化剤が挙げられる。

【0049】また、通常の乳化重合法で用いられる乳化剤も使用できる。このような乳化剤としては、たとえば、アルキルアリアルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、スルホコハク酸塩、脂肪酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルエーテルリン酸エステル塩などのアニオン性乳化剤や、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体などのノニオン性乳化剤などが挙げられ、1種または2種以上用いることができる。

【0050】分散剤としては、たとえば、メチルセルロースなどの繊維素誘導体や、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

【0051】乳化剤や分散剤の添加量は、任意に設定でき、モノマー総量100重量部に対して、通常0.01~10重量部程度、好ましくは0.5~3重量部程度であるが、重合条件によっては分散剤を使用しなくてもよい。

【0052】分子量調整剤としては、たとえば、t-ブチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、2-メルカプトエタノール等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；n-ブチルアルデヒドなどのアルデヒド類；シクロヘキセンなどのオレフィン類などが挙げられ、1種または2種以上用いることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、モノマー100重量部に対して、通常、0~10重量部、好ましくは0~5重量部の割合で用いられる。

【0053】重合開始剤は、通常の乳化重合、分散重合、懸濁重合、シード重合などで用いられるものでよく、たとえば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；過酸化水素；ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物などが挙げられ、これらは単独で用いてもよいし、あるいは酸性亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸などの還元剤と組合せたレドックス系重合開始剤であってもよい。さらに重合開始剤としては、たと

えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；2, 2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)ジヒドロクロライドなどのアジン化合物；なども挙げられ、1種または2種以上用いることができる。重合開始剤の使用量は、モノマー総量100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。

【0054】重合温度および重合時間は、重合法や使用する重合開始剤の種類などにより任意に選択できるが、通常、重合温度は約50~200℃であり、重合時間は0.5~20時間程度である。さらに、重合に際しては通常知られている添加剤、たとえばアミン類などの重合助剤を併用することもできる。

【0055】さらに、本発明の複合ポリマー粒子の別の製造方法としては、複数のポリマーを溶剤の存在下あるいは非存在下に混合し、凝固乾燥後粉碎し、またはスプレードライ法などの方法により噴霧乾燥して粉体とする方法が例示される。

【0056】本発明のバインダー組成物は、分散安定性の観点から、アルカリ金属(Li、Na、K、Rb、Cs)の水酸化物、アンモニア、無機アンモニウム化合物(NH<sub>4</sub>Clなど)、有機アミン化合物(エタノールアミン、ジエチルアミンなど)などが溶解している塩基性水溶液を加えて、そのpHを6以上、好ましくは7~12、より好ましくは8~10程度に調整することができる。中でも、アルカリ金属の水酸化物によるpHの調整は、集電体と活物質との結着性(ピール強度)を向上させるため好ましい。

【0057】また、本発明のバインダー組成物には、塗布性を向上させたり、充放電特性を向上させるために添加剤を加えることができる。これらの添加剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース化合物、およびそのアンモニウム塩またはアルカリ金属塩；ポリアクリル酸ナトリウムなどのポリアクリル酸塩；ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、(メタ)アクリル酸-ビニルアルコール共重合体、マレイン酸-ビニルアルコール共重合体、変性ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリ酢酸ビニル部分ケン化物などが挙げられる。これらの添加剤の使用割合は、全バインダーの固形分合計重量に対して、好ましくは300重量%未満、より好ましくは200重量%以下、特に好ましくは100重量%以下である。この範囲であれば、平滑性が優れた電極を得ることができる。

【0058】これらの添加剤は、バインダー組成物に添加する方法以外に、後述する電極用スラリーに添加することもできる。

【0059】電極用スラリー

本発明に係るバインダー組成物は、活物質や添加剤と共

に混合して電極用スラリー、好ましくは二次電池電極用スラリーとされる。より好ましくは、負極活物質や添加剤と共に混合される二次電池負極電極用スラリーに適用される。

【0060】電極用スラリーは、集電体に塗布して電極を製造するために用いられる。

【0061】リチウムイオン二次電池に用いる場合、活物質は、通常のリチウムイオン二次電池で使用されるものであれば、いずれも用いることができる。負極活物質としては、たとえば、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、MCMB、ピッチ系炭素繊維などの炭素質材料、ポリアセチレンなどの導電性高分子などが挙げられる。正極活物質としては、たとえば、 $TiS_2$ 、 $TiS_3$ 、非晶質 $MoS_3$ 、 $Cu_2V_2O_3$ 、非晶質 $V_2O_5$ 、 $MoO_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $A_xM_yN_zOp$ （但し、AはLi、MはCo、Ni、FeおよびMnから選択される少なくとも一種、NはAlおよびSnから選択される少なくとも一種、Oは酸素原子を表し、x、y、z、pはそれぞれ、 $1.10 \geq x \geq 0.05$ 、 $4.00 \geq y \geq 0.85$ 、 $2.00 \geq z \geq 0$ 、 $5.00 \geq p \geq 1.50$ の範囲の数である）で表される複合金属酸化物などが挙げられる。さらに、ポリアセチレン、ポリp-フェニレンなどの導電性高分子など有機系化合物を用いることもできる。

【0062】ニッケル水素二次電池に用いる場合、活物質は、通常のリチウムイオン二次電池で使用されるものであれば、いずれも用いることができる。負極活物質としては、たとえば、水素吸蔵合金などが挙げられる。正極活物質としては、たとえば、オキシ水酸化ニッケル、水酸化ニッケルなどが挙げられる。

【0063】電気化学キャパシタに用いる場合、活物質は、通常のリチウムイオン二次電池で使用されるものであれば、いずれも用いることができる。正極および負極の活物質としては、たとえば、活性炭などが挙げられる。

【0064】電極用スラリーに含まれる活物質の量は特に制限されないが、バインダー組成物の固形分に対して重量基準で好ましくは1~1000倍、より好ましくは2~500倍、特に好ましくは3~300倍、最も好ましくは5~200倍になるように配合する。活物質量が過度に少ないと、集電体に形成された活物質層に不活性な部分が多くなり、電極としての機能が不十分になることがある。また、活物質量が過度に多いと活物質が集電体に十分固定されず脱落しやすくなる。なお、電極用スラリーに水を追加して集電体に塗布しやすい濃度に調節して使用することもできる。

【0065】電極用スラリーには、さらに消泡剤を添加するのが好ましい。消泡剤の添加によりスラリー作製時の各成分の分散性が良好になり、スラリーの塗布性が改善され、電極に気泡が残るのを抑制できる。消泡剤の種

類は特に限定されず、アルコール系、エーテル系、リン酸エステル系、アミン系、金属石鹸系、スルホン酸エステル系、シリコン系など任意のものが使用可能である。これらの消泡剤は、それぞれ単独で、または2種以上を混合して使用できる。中でもオイル型、コンパウンド型、エマルジョン型、粉末型などのシリコン系消泡剤が好ましく、特にシリコンエマルジョン型消泡剤が好ましい。

【0066】消泡剤の添加量は、活物質100重量部あたり0.001~1重量部、好ましくは0.005~0.5重量部、より好ましくは0.01~0.1重量部である。添加量が1重量部を超えると、結着性や電池特性に悪影響が出るおそれがある。

【0067】電極用スラリーには、前述したバインダー組成物用添加剤のほか、必要に応じて繊維状グラファイト、炭素繊維などの導電性カーボンや金属粉のような導電剤などの添加剤を、本発明の目的を阻害しない範囲で添加することができる。

#### 【0068】電極

本発明の電極は、上記のスラリーを用いて製造される。このような電極の製造法としては、たとえば、上記のスラリーを金属箔などの集電体に塗布し、乾燥して形成される。電極には、活物質が集電体表面に形成されたマトリックス中に分散して固定される。

【0069】集電体としては、導電性材料からなるものであれば特に制限されないが、通常、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属製のものが用いられる。形状は特に制限されないが、厚さ0.001~0.5mmの多孔シートまたは発泡シートが好ましい。

【0070】スラリーの集電体への塗布方法は特に制限されない。たとえば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗りなどによって塗布される。塗布する量も特に制限されないが、乾燥した後に形成される活物質層の厚さが通常0.005~5mm、好ましくは0.01~2mmになる程度の量である。乾燥方法も特に制限されず、たとえば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、(遠)赤外線や電子線などの照射による乾燥が挙げられる。乾燥条件は、通常は応力集中が起こって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く水が揮発するように調整する。

【0071】更に、乾燥後の集電体をプレスすることにより電極を安定させてもよい。プレス方法は、金型プレスやカレンダープレスなどの方法が挙げられる。

#### 【0072】電池

本発明の電池は、上述した電極を有する。具体的には、たとえば、公知のリチウムイオン二次電池、ニッケル水素二次電池などに好適に適用できる。

【0073】リチウムイオン二次電池は、リチウムイオ



ン二次電池用電極や、後述する電解液を含み、必要に応じてセパレーターなどの部品を用いて、常法に従って製造される。ニッケル水素二次電池の場合は、ニッケル水素二次電池電極を用いて同様に製造される。

【0074】リチウムイオン二次電池の製造方法の具体例としては、まず、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、電池形状に応じて巻く、折るなどして、電池容器に入れ、電解液を注入して封口板を用いて封口する。また必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを

入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をすることもできる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

【0075】リチウムイオン二次電池の電解質は、通常用いられるものであれば液状でもゲル状でもよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。たとえば、公知のリチウム塩がいずれも使用でき、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

【0076】電解質を溶解させる液体は通常用いられるものであれば特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネートなどのカーボネート類； $\gamma$ -ブチラクトンなどのラクトン類；トリメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；1,3-ジオキソラン、4-メチルー1,3-ジオキソランなどのオキソラン類；アセトニトリルやニトロメタンなどの窒素化合物；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの有機酸エステル類；リン酸トリエステルなどの無機酸エステル類；ジグリム類；トリグリム類；スルホラン類；3-メチルー2-オキサゾリジノンなどのオキサゾリジノン類；1,3-プロパンスルホン、1,4-ブタンスルホン、ナフタスルホンなどのスルホン類などの単独もしくは二種以上の溶媒が使用できる。ゲル状の電解質を用いるときは、ニ\*

\* トリル系重合体、アクリル系重合体、フッ素系重合体、アルキレンオキサイド系重合体などのゲル化剤を加えることができる。

【0077】ニッケル水素二次電池の場合の電解質も通常用いられるものであれば液状でもゲル状でもよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。たとえば、従来公知の濃度が5モル/リットル以上の水酸化カリウム水溶液が使用できる。

【0078】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、本実施例における部および%は、特記しない限り重量基準である。

【0079】実施例1

オートクレーブに、水40部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部、炭酸水素ナトリウム0.4部、スチレン40部、1,3-ブタジエン40部、メタクリル酸メチル20部を投入して攪拌混合して単量体エマルジョンを作製した。

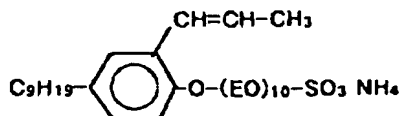
【0080】オートクレーブに、水60部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、イタコン酸2部、アクリルアミド1部を投入し、攪拌混合しながら80℃に昇温後、過硫酸カリウム0.5部を添加すると共に、前記単量体エマルジョンを添加して、1段目の重合反応を開始した。単量体エマルジョンの添加は一定速度で4時間かけて行った。

【0081】単量体エマルジョンの添加が終了した後、引き続き、系の温度を80℃に保持し、重合転化率が90%になったときに温度を85℃に上げて転化率が98%になるまで反応を継続させた。その後、減圧下に未反応単量体を除去回収し、室温に冷却した後、水酸化ナトリウムでpHを7に調整してSBRラテックス(Tg0℃)を得た。

【0082】得られたSBRラテックス(Tg0℃)200部(固形分換算)、式(2)で表される反応性乳化剤1.6部および軟水1250部とを、滴下装置、攪拌装置、還流冷却器、温度計、および窒素導入管を付した反応容器に入れて混合し、窒素雰囲気下にて80℃まで加熱した後、過硫酸カリウム0.6部を水20部に溶解した水溶液を添加した。なお、式(2)中の「EO」は、エチレンオキシドの略であり、「 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ 」を意味する。

【0083】

【化4】



これと同時に、エチルアクリレート60部、メタクリル酸30部、アクリル酸ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキシド繰り返し単位：8）10部、式（2）で表される反応性乳化剤0.8部、および軟水300部とを混合したエマルジョン状態の混合物を、滴下装置から一定速度で滴下し、2段目の重合を開始した。滴下は1.5時間で終了し、この間の反応温度を80℃に保ち、さらに80℃で2時間攪拌を続けた後、30℃まで冷却して重合反応を終了し、ポリマーa1を得た。固形分濃度から求めた重合転化率は98%であった。

【0084】透過型電子顕微鏡観察から、得られたポリマーa1中の粒子断面をオスミウム酸染色をして炭素-炭素二重結合を有する部分を染色し、粒子内部の構造を観察したところ、ポリマーa1の殆どは、コアシェル異相構造の複合ポリマー粒子を構成していた。また、コールターカウンターLS230（コールター社製、粒子径測定器）を用いて、得られたポリマーa1粒子の粒子径を測定し、積分粒径分布における50%積分値に換算したところ、粒子径は0.2μmであった。

【0085】得られたポリマーa1の水分散液に20%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH7に調整し、バインダー組成物a1とした。このバインダー組成物a1の25℃、固形分濃度8.5%の粘度は、3800mPa・sであった。

【0086】得られたバインダー組成物a1を用いて、以下の評価を行った。

【0087】（電解液濡れ性）バインダー組成物a1を、銅箔（厚さ18μm）にアプリータにて均一に塗布し、60℃のホットプレートにて十分に乾燥させて、銅箔上に、表面が平滑で平均膜厚25μmのフィルムを形成した。次に、このフィルムが形成された銅箔を、真空乾燥機にて0.6kPa、120℃で2時間減圧乾燥してバインダーキャストフィルムを得た。得られたバインダーキャストフィルムを、25℃、大気圧のアルゴン雰囲気中にてフィルム面が水平になるように配置した後、マイクロシリンジ（50μl）にて、電解液（エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート＝1：2（容積比）、LiPF<sub>6</sub>が1mol/リットル溶解）を4μl、フィルム面に対し1cmの高さから滴下し、滴下後30秒経過したときのフィルム上の液滴の直径を測定した。そして、3回の測定の平均値をバインダーフィルムの電解液濡れ性（mm）として評価した。結果を表1に示す。

【0088】（スラリーの塗布性）固形分3部となるバインダー組成物a1、天然黒鉛48.25部、およびMCMB48.25部に、水を加えて攪拌し、固形分濃度が46%の負極スラリーを調製した。

【0089】上述した負極スラリーを、銅箔（厚さ18μm）にドクターブレード法によって均一に塗布し、1

05℃、15分間乾燥機で乾燥した後、さらに真空乾燥機にて0.6kPa、120℃で2時間減圧乾燥した後、2軸のロールプレスによって活物質密度が1.4g/cm<sup>3</sup>となるように圧縮した後、縦2cm×横2cmのサイズに切り、負極電極を得た。

【0090】JIS-B0601に基づいて、電極表面の20μm四方の算術平均粗さ（Ra）を、原子間力顕微鏡で観測した。Raの値が小さいほど電極表面が均一で、スラリーの塗布性に優れることを示す。結果を表1に示す。

【0091】（電解液浸透性）得られた負極電極の電解液浸透性を次のようにして評価した。まず、得られた負極電極を板ガラス上に両面テープを用いて貼り、これらをグローブボックス中で、水平に置いた。この電極上に、電解液濡れ性の測定と同様にして電解液を滴下し、その直後から、液滴の光沢がなくなるまでの時間を測定し、後述する比較例1での時間を100とした場合の指数を算出した。この値が小さいほど電解液浸透性が良好であり、生産性が高いことを示す。結果を表1に示す。

【0092】（電池の放電容量）上記同様に、負極電極を得た。また、正極電極としてリチウム金属を用いた。

【0093】それぞれの電極を直径15mmの円形シートに切り抜き、直径18mm、厚さ25μmの円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレーターを介在させて、互いに活物質面を対向させて、外装容器底面に正極のリチウム金属が接触するように配置し、さらに負極の銅箔上にエキスパンドメタルを入れ、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径20mm、高さ1.8mm、ステンレス鋼厚さ0.25mm）中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ0.2mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径20mm、厚さ約2mmのコイン型電池を製造した。なお、電解液は、プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート/ジメチルカーボネート/メチルエチルカーボネート＝20/20/20/20/20（20℃での体積比）にLiPF<sub>6</sub>が1mol/リットルの濃度で溶解した溶液を用いた。

【0094】得られた電池の放電容量を測定した。放電容量の測定は、25℃で充放電レートを0.1Cとし、定電流法（電流密度：0.5mA/gカーボン）で1.2Vに充電し、0.0Vまで放電する充放電を各5回繰り返し、その都度、放電容量を測定した。繰り返し測定した放電容量の平均値を評価結果とした。単位は（mAh）である。結果を表1に示す。

#### 【0095】実施例2

SBRラテックスを100部（固形分換算）、エチルアクリレートを30部、メタクリル酸を60部と代えたほかは、実施例1と同様にして2段目の重合を行い、ポリ

マー a 2 を得た。固形分濃度から求めた重合転化率は 99% であった。

【0096】実施例 1 と同様に、ポリマー a 2 内部の構造を観察したところ、ポリマー a 2 の殆どは、コアシェル異相構造の複合ポリマー粒子を構成していた。また、実施例 1 と同様に粒子径を求めたところ、粒子径は 0.3  $\mu\text{m}$  であった。

【0097】得られたポリマー a 2 の水分散液に水酸化ナトリウムを加えて pH 7 に調整し、バインダー組成物 a 2 とした。このバインダー組成物 a 2 の 25℃、固形分濃度 8.5% の粘度は、20000 mPa・s であった。

【0098】得られたバインダー組成物 a 2 を用いて、実施例 1 と同様に、負極スラリー、バインダーフィルム、電極および電池を作製した。そして、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0099】実施例 3

負極スラリー調製の際に、さらにシリコーンエマルジョン型消泡剤 (FS アンチフォーム 013B; ダウコーニングアジア社製) を 0.05 部添加するほかは、実施例 1 と同様に、負極スラリー、バインダーフィルム、電極および電池を作製した。そして、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0100】実施例 4

負極スラリー調製の際に、さらにシリコーンエマルジョン型消泡剤 (SN デフォーマ 381; サンノブコ社製) を 0.05 部添加するほかは、実施例 2 と同様に、負極スラリー、バインダーフィルム、電極および電池を作製した。そして、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0101】比較例 1

実施例 1 で得た SBR ラテックス 100 部 (固形分換算) と、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩 (第一工業製薬社製、セロゲン WS-C) 50 部と、軟水 1250 部とを混合してポリマーの水分散液を得た。これに水酸化ナトリウムを加えて pH 7 に調整し、バインダー組成物 b 1 とした。このバインダー組成物 b 1 の 25℃、固形分濃度 8.5% の粘度は、6000 mPa・s であった。

【0102】得られたバインダー組成物 b 1 (固形分 3 部) を用いて、実施例 1 と同様に、負極スラリー、バインダーフィルム、電極および電池を作製した。そして、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。 \*

#### \* 【0103】比較例 2

実施例 1 と同種・同量の SBR ラテックス、反応性乳化剤および軟水を、同様の反応容器に入れて混合し、窒素雰囲気下にて 80℃ まで加熱した後、過硫酸カリウム 0.6 部を水 20 部に溶解した水溶液を添加した。

【0104】これと同時に、エチルアクリレートとメタクリル酸とを、2-エチルヘキシルアクリレート 50 部、スチレン 50 部に代え、しかもアクリル酸ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (エチレンオキシド繰り返し単位: 8) を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様のエマルジョン状態の混合物を滴下装置から一定速度で滴下し、2 段目の重合を開始した。

【0105】滴下は 4 時間で終了し、この間の反応温度を 80℃ に保ち、さらに 80℃ で 2 時間攪拌を続けた後、30℃ まで冷却して重合反応を終了し、ポリマー b 2 を得た。固形分濃度から求めた重合転化率は 98% であった。

【0106】実施例 1 と同様に、ポリマー b 2 内部の構造を観察したところ、コアシェル構造を構成していた。また、実施例 1 と同様に粒子径を求めたところ、粒子径は 0.2  $\mu\text{m}$  であった。

【0107】得られたポリマー b 2 の水分散液に水酸化ナトリウムを加えて pH 7 に調整し、バインダー組成物 b 2 とした。このバインダー組成物 b 2 の 25℃、固形分濃度 8.5% の粘度は、10 mPa・s であった。

【0108】得られたバインダー組成物 b 2 (固形分 3.5 部) を用いて、実施例 1 と同様に、負極スラリー、バインダーフィルム、電極および電池を作製した。そして、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0109】比較例 3

バインダー組成物 b 2: 100 部 (固形分換算) に、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩 50 部を添加してバインダー組成物 b 3 とした。このバインダー組成物 b 3 の 25℃、固形分濃度 8.5% の粘度は、5000 mPa・s であった。

【0110】得られたバインダー組成物 b 3 (固形分 3 部) を用いて、実施例 1 と同様に、負極スラリー、バインダーフィルム、電極および電池を作製した。そして、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0111】

【表 1】

	バインダー組成物				フィルム 電解液濡れ性(min)	電極		電池 放電容量 (mAh/g)
	種類	ポリマー構造	水分散液の粘度 (mPa・s)	使用量 (部)		Ra(μm)	電解液浸透性	
実施例1	a1	コアシェル	3800	3	5	5.2	31	320
実施例2	a2	コアシェル	20000	3	5	5.3	32	320
実施例3	a1	コアシェル	3800	3	5	4.4	29	320
実施例4	a2	コアシェル	20000	3	5	4.2	30	321
比較例1	b1	SBR+CMC	6000	3	3.3	5.1	100	300
比較例2	b2	コアシェル	10	3.5	3.4	10.2	70	300
比較例3	b3	コアシェル+CMC	5000	3	3.3	5.5	102	308

【0112】表1に示すように、塗布性、電解液浸透性および放電容量のいずれに関しても、実施例1～4では、比較例1～3と比較して優れていることが確認できた。特に、実施例1～4では、電解液浸透性に関して比較例1、3の3倍以上に向上しており、その効果が顕著であることが確認できた。なお、実施例1～2では、電解液濡れ性に関して比較例1、3の約1.5倍であることが確認できた。実施例3～4では、実施例1～2と比較して、スラリーの塗布性が改善され、かつ電解液浸透性が若干ではあるが改善されることも確認できた。

#### 【0113】実施例5

オートクレープに、水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部、2-エチルヘキシルアクリレート95部、メタクリル酸5部を投入して攪拌混合して単量体エマルジョンを作製した。

【0114】オートクレープに、水60部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、イタコン酸2部、アクリルアミド1部を投入し、攪拌混合しながら80℃に昇温後、過硫酸カリウム0.5部を添加すると共に、前記単量体エマルジョンを添加して、1段目の重合反応を開始した。単量体エマルジョンの添加は一定速度で3時間かけて行った。

【0115】単量体エマルジョンの添加が終了した後、引き続き、系の温度を80℃に保持し、重合転化率が90%になったときに温度を85℃に上げて転化率が98%になるまで反応を継続させた。その後、減圧下に未反応単量体を除去回収し、室温に冷却した後、水酸化ナトリウムでpHを7に調整してアクリルラテックス(Tg 0℃)を得た。

【0116】得られたアクリルラテックス(Tg 0℃)を、SBRラテックス(Tg 0℃)の代わりに用いた以外は、実施例1と同様に2段目の重合を行い、ポリマーa3を得た。固形分濃度から求めた重合転化率は98%であった。

【0117】得られたポリマーa3を樹脂で封埋し、超

薄片を作製し、その断面をタッピングAFM(原子間力顕微鏡)の位相差像として観察したところ、ポリマーa3の殆どは、コアシェル異相構造の複合ポリマー粒子を構成していた。また、実施例1と同様に粒子径を求めたところ、粒子径は0.2μmであった。

【0118】得られたポリマーa3の水分散液に20%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH7に調整し、バインダー組成物a3とした。このバインダー組成物a3の25℃、固形分濃度8.5%の粘度は、3800mPa・sであった。

【0119】得られたバインダー組成物a3を用いて、以下の評価を行った。

【0120】(電解液濡れ性)バインダー組成物a1の代わりに、バインダー組成物a3を用いた以外は、実施例1と同様に、バインダーフィルムを作製した。そして、実施例1と同様に、電解液濡れ性(液滴直径)を測定した。結果を表2に示す。

【0121】(スラリーの塗布性)固形分3部相当のバインダー組成物a3、LiCoO<sub>2</sub>92部、およびカーボンブラック5部に水を加えて攪拌し、固形分濃度が79%の正極スラリーを調製した。

【0122】(電解液浸透性)上述した正極スラリーをアルミニウム箔(厚さ20μm)にドクターブレード法によって均一に塗布し、120℃、15分間乾燥機で乾燥した後、さらに真空乾燥機にて0.6kPa、120℃で2時間減圧乾燥した後、2軸のロールプレスによって活物質密度が3.2g/cm<sup>3</sup>となるように圧縮した後、縦2cm×横2cmのサイズに切り、正極電極を作製した。そして、実施例1と同様に、スラリーの塗布性と電解液浸透性を評価した。結果を表2に示す。

【0123】(電池の放電容量)上記同様に、正極電極を作製した。また、負極電極としてリチウム金属を用いた。

【0124】得られたそれぞれの電極を用いて、実施例1と同様にして電池を得た。そして、得られた電池の放

電容量を測定した。放電容量の測定は、充放電レートを0.4Cとし、定電流法（電流密度：0.5mA/gカーボン）で4.2Vに充電し、2.75Vまで放電したほかは、実施例1と同様に測定し、その平均値を評価結果とした。結果を表2に示す。

#### 【0125】実施例6

正極スラリー調製の際に、さらに消泡剤（FSアンチフォーム013B）を0.05部添加するほかは、実施例5と同様に、正極スラリー、バインダーフィルム、電極および電池を作製した。そして、実施例5と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

#### 【0126】比較例4

実施例5で得たアクリラテックス100部（固形分換算）と、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩50部と、軟水1250部とを混合してポリマーの水分散液を得た。これに20%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH7に調整し、バインダー組成物b4とした。このバインダー組成物b4の25℃、固形分濃度8.5%の粘度は、5000mPa・sであった。

【0127】得られたバインダー組成物b4（固形分3部）を用いて、実施例3と同様に、正極スラリー、バインダーフィルム、電極および電池を作製した。そして、実施例5と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

#### 【0128】比較例5

SBRラテックスの代わりに、実施例5で得たアクリラテックスを用いた以外は、比較例2と同様に2段目の重合を行い、ポリマーb5を得た。固形分濃度から求め\*

\*た重合転化率は99%であった。

【0129】実施例3と同様に、得られたポリマーb5を観察したところ、ポリマーb5の殆どは、コアシェル異相構造の複合ポリマー粒子を構成していた。また、実施例1と同様に粒子径を求めたところ、粒子径は0.3μmであった。

【0130】得られたポリマーb5の水分散液に水酸化ナトリウムを加えてpH7に調整し、バインダー組成物b5とした。このバインダー組成物b5の25℃、固形分濃度8.5%の粘度は、10mPa・sであった。

【0131】得られたバインダー組成物b5（固形分3.5部）を用いて、実施例3と同様に、正極スラリー、バインダーフィルム、電極および電池を作製した。そして、実施例5と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

#### 【0132】比較例6

バインダー組成物b5：100部（固形分換算）に、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩50部を添加してバインダー組成物b6とした。このバインダー組成物b6の25℃、固形分濃度8.5%の粘度は、5000mPa・sであった。

【0133】得られたバインダー組成物b6（固形分3部）を用いて、実施例5と同様に、正極スラリー、バインダーフィルム、電極および電池を作製した。そして、実施例5と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

#### 【0134】

#### 【表2】

	バインダー組成物				フィルム 電解液濡れ性(mm)	電極		電池 放電容量 (mAh/g)
	種類	ポリマー構造	水分散液の粘度 (mPa・s)	使用量 (部)		Ra(μm)	電解液浸透性	
実施例5	a3	コアシェル	3800	3	5	1.1	35	148
実施例6	a3	コアシェル	3800	3	5	1.2	32	149
比較例4	b4	アクリル+CMC	5000	3	3	1.8	100	120
比較例5	b5	コアシェル	10	3.5	3.5	2	80	120
比較例6	b6	コアシェル+CMC	5000	3	3	1.9	100	120

【0135】表2に示すように、塗布性、電解液浸透性および放電容量のいずれに関しても、実施例5では、比較例4～6と比較して優れていることが確認できた。特に実施例5では、電解液浸透性に関して比較例4、6の3倍以上、比較例5の2倍以上に向上しており、その効果が顕著であることが確認できた。なお、実施例5では、電解液濡れ性に関して比較例4、6の約1.5倍であることが確認できた。実施例6では、実施例5と比較※

※して、さらに電解液浸透性が改善されることも確認できた。

#### 【0136】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、電極への電解液浸透性が改善された電極用バインダー組成物、電極用スラリー、電極、および電池を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターコード (参考)

H O I M 10/40

H O I G 9/00

3 0 1 A

F ターム(参考) 5H029 AJ14 AK02 AK03 AK05 AK16  
AL06 AL07 AL08 AL16 AM02  
AM03 AM04 AM05 AM07 AM16  
DJ08 DJ12 DJ16 EJ04 EJ12  
HJ01 HJ02 HJ10  
5H050 AA19 BA14 BA17 CA02 CA03  
CA05 CA07 CA08 CA09 CA11  
CB07 CB08 CB09 CB16 CB20  
CB22 DA11 EA23 HA01 HA02  
HA07 HA10 HA20